

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335481

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl. C08J 9/16
C08J 9/22
C08K 3/10
C08K 5/00

(21)Application number : 10-142450 (71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 25.05.1998 (72)Inventor : WATANABE
YOSHIYUKI

(54) ANTIBACTERIAL FOAMING RESIN PARTICLE AND MOLDED PRODUCT
MADE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare the subject particle capable of exhibiting excellent antimicrobial effect even in a small quantity, capable of preventing blocking and decrease in the rate of fusing, and useful for materials for packing foods, containers, etc. by including particulate inorganic antimicrobial agent having a specific particle diameter.

SOLUTION: This particle is a foaming resin particle containing (A) an antimicrobial agent which has an average particle diameter of 0.1–2.0 μm and is a particulate inorganic antimicrobial agent [e.g. in which a metal ion selected from a group consisting of silver ion, copper ion and zinc ion is supported by zirconium phosphate]. The particle is prepared by covering the surface of (B) 100 pts.wt. foaming resin particle containing 3–15 wt.% volatile foaming agent with 0.01–5 pts.wt. antimicrobial agent A and 0.01–2 pts.wt. hardened oil, or by dispersing 0.5–10 pts.wt. antimicrobial agent A in 100 pts.wt. particle B.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335481

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
C 0 8 J 9/16
9/22
C 0 8 K 3/10
5/00

F I
C 0 8 J 9/16
9/22
C 0 8 K 3/10
5/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142450

(22) 出願日 平成10年(1998)5月25日

(71) 出願人 000000077
アキレス株式会社
東京都新宿区大京町22番地の5
(72) 発明者 渡辺 義之
栃木県足利市山川町473-2

(54) 【発明の名称】 抗菌性発泡樹脂粒子及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】無機抗菌剤を使用して、発泡性樹脂粒子に抗菌剤を担持または含有させることにより、抗菌効果の優れた抗菌性発泡樹脂粒子を提供する事にある。

【解決手段】 本発明は、発泡性樹脂粒子に、平均粒径0.1～2.0 μ mの無機系抗菌剤が添加され、その添加量は、抗菌剤を粒子表面に担持させる場合は、0.01～5.0重量部を少なくとも1種類の硬化油0.01～2.0重量部によって、被覆担持させた抗菌性発泡樹脂粒子に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】抗菌剤が含有されている発泡性樹脂粒子において、抗菌剤が粒子状物であって、該抗菌剤が平均粒径0.1～2.0μmである無機系抗菌剤であることを特徴とする抗菌性発泡樹脂粒子。

【請求項2】発泡性樹脂粒子100重量部に対して、金属イオン系抗菌剤0.01～5.0重量部が、少なくとも1種類からなる硬化油0.01～2.0重量部によって、揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の表面に被覆されていることを特徴とする請求項1記載の抗菌性発泡樹脂粒子。

【請求項3】発泡性樹脂粒子100重量部に対して、無機系抗菌剤0.5～10重量部が、ほぼ均一に揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の全体に分散されていることを特徴とする請求項1記載の抗菌性発泡樹脂粒子。

【請求項4】無機系抗菌剤は金属イオンがリン酸ジルコニウムに担持された金属イオン系抗菌剤であり、該金属イオンが銀、銅又は亜鉛イオンであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の抗菌性発泡樹脂粒子。

【請求項5】請求項1～4記載の抗菌性発泡樹脂粒子を予備発泡し、その後発泡成形した合成樹脂発泡体であることを特徴とする抗菌性合成樹脂発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性発泡性樹脂粒子であり、またこの粒子を予備発泡したのちに発泡成形した抗菌性合成樹脂発泡成形体に関する。

【0002】より詳しくは、本発明は、例えば、食品用の梱包材、容器等において、抗菌性を持ち、しかも食品安全性に問題がない抗菌性合成樹脂成形体を得るための抗菌性発泡性樹脂粒子に関する。

【0003】

【従来の技術】一般に、発泡性樹脂粒子は、粒状の合成樹脂重合体に発泡剤（ブタン、ペンタン等）を含浸させた樹脂粒子であるが、その後、予備発泡を含む発泡化処理を経て、発泡成形品に加工されている。最終的に生産された発泡成形品は、家電製品用等の梱包材、建築用ボードおよび断熱ブロック、魚箱等の断熱容器、並びに、食品用トレー、即席食品カップ等の広範な用途に利用されている。

【0004】かように発泡成形品の用途は多岐にわたるが、使用環境によっては、成形品の表面に苔やカビが発生したり、大腸菌等が繁殖したりして、外観上及び衛生的にも好ましいものではないという問題が発生する場合があった。

【0005】この様な問題を解決するために、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加したり、成形体の表面に抗菌剤を塗布したりされるようになった。これらの抗菌剤としては、大別して、無機系抗菌剤と、有機系抗菌剤とがあ

る。無機系抗菌剤としては、銀系、ゼオライト+銀系、ハイドロキシアパタイト+銀系金属等があり、また、有機系抗菌剤としては、有機ハロゲン系化合物、カチオン界面活性剤系、ワサビ、カラシ等の天然成分系のものなど多種多様なものがあり、これらが用途により適宜使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】抗菌剤を成形品に担持させる方法として、成形品の表面に抗菌剤を塗布する方法は、耐久性に乏しく、成形品表面から抗菌剤が欠落してしまうために、一時的な作用しか期待できないものであった。

【0007】また、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加し、発泡性樹脂粒子を製造する方法は、抗菌剤の添加によって、合成樹脂の重合に支障をきたしたり、成形時に発泡性樹脂粒子の融着を阻害させたりして、成形体の物性低下をきたすおそれがあり、さらに、これらの抗菌剤は、成形体の表面に露出状態で存在して、効果を有するために、抗菌剤の添加量を多くしなければならなくなり、成形体の生産コストの上昇、また、さらなる物性低下をもたらすおそれもあった。

【0008】有機系抗菌剤よりも、無機系抗菌剤の方が、効果の持続性及び安全性の面で好ましい。しかし、無機系抗菌剤と発泡性樹脂粒子をブレンドして、無機系抗菌剤を発泡性樹脂粒子表面に、単に付着させるだけでは、予備発泡時、成形時又は成形品とした場合に、無機抗菌剤が表面より脱落してしまい、十分な抗菌作用を発揮できない。

【0009】また、無機系抗菌剤が予備発泡粒子の表面に付着しているために、融着防止剤の働きをしてしまい、予備発泡時の粒子間の融着、ブロッキングを防止することができるが、成形時においても、予備発泡粒子間の融着を阻害してしまうために成形品の満足な強度が得られない。

【0010】一般的な無機系抗菌剤は、その粒子径が2μm以上のものが主体であった。粒子径が大きいと、発泡性樹脂粒子、その予備発泡粒子及び成形品からの脱落が起こりやすくなり、さらには、単位重量当たりの無機系抗菌剤の粒子の表面積は、小さくなり、添加量に対する抗菌効果が減少してしまう。

【0011】発泡性樹脂粒子の内部にまで、均一に無機系抗菌剤を添加するには、樹脂粒子を合成する重合時に無機系抗菌剤を添加する方法があるが、この場合、重合系が不安定になり、重合が行われなくなる危険性があった。

【0012】また、押出機等を使用して、樹脂中に無機系抗菌剤を均一に練り込んだ後、ペレット化して発泡性樹脂粒子を作成する方法があるが、一般的な金属イオン系抗菌剤の場合、押出機内の加熱により、金属イオン系抗菌剤に担持された金属イオンが遊離し、遊離した金属

イオンが変色に関係するために、この発泡性樹脂粒子を使用して成形品とした場合に、成形品の変色が発生しやすい問題があった。

【0013】本発明は、これらの問題を解決して、添加量に対する効果を有して、成形体としたときに、物性、外観共に優れた抗菌性発泡樹脂粒子及びその成形体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】、本発明は、抗菌剤が含有されている発泡性樹脂粒子において、抗菌剤が粒子状物であって、該抗菌剤が平均粒径0.1～2.0μmである無機系抗菌剤であることを特徴とする抗菌性発泡樹脂粒子に関する。

【0015】また、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、無機系抗菌剤0.01～5.0重量部が、少なくとも1種類からなる硬化油0.01～2.0重量部によって、揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の表面に被覆されていることを特徴とする抗菌性発泡樹脂粒子に関する。

【0016】さらに、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、無機系抗菌剤0.5～10重量部が、ほぼ均一に揮発性発泡剤を3～15重量%含有してなる発泡性樹脂粒子の全体に分散されていることを特徴とする抗菌性発泡樹脂粒子に関するものである。

【0017】抗菌剤が含有されている発泡性樹脂粒子において、無機系抗菌剤が粒子状物であって、該抗菌剤が金属イオンがリン酸ジルコニウムに担持された金属イオン系抗菌剤であり、該金属イオンが銀、銅又は亜鉛イオンであることを特徴とする抗菌性発泡樹脂粒子に関する。

【0018】上記の発泡性樹脂粒子を発泡成形して得られる抗菌性合成樹脂成形体に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明で使用される無機系抗菌剤としては、平均粒径が0.1～2.0μmのものであれば如何なるものも使用することができる。平均粒径が0.1μm未満であると、抗菌剤の飛散性が大きくなり、取り扱いが難しくなり、平均粒径が2μmを越えたものを使用すると、抗菌剤の表面積が平均粒径の増加と共に減少し、添加量当たりの抗菌効果が減少するため、添加量を増やす必要がでてくる。さらに、発泡性樹脂粒子表面及び成形品の表面からの抗菌剤の欠落が発生し易くなり、抗菌効果の更なる減少となる。例えば、金属イオン系、セラミック+金属イオン、ハイドロキシアパタイト+金属イオン等の金属イオン系抗菌剤を使用することができる。これらの金属イオンとしては、銀、銅又は亜鉛等の金属からなるものである。リン酸ジルコニウムに金属イオンが担持された金属イオン系抗菌剤であり、金属イオンとしては、銀、銅又は亜鉛イオンのものが好ましい。

【0020】基材樹脂と抗菌剤を押出機でブレンドしたのちに発泡性樹脂粒子とする場合、ブレンド時に樹脂を溶融するのに加熱されるために、抗菌剤に担持された金属イオンの遊離が発生することがあり、この金属イオンの遊離が発生した発泡性樹脂粒子を使用した成形品は黄変等の変色が発生し、外観及び物性面で好ましくない場合がある。この変色は、金属イオンの遊離が多いほど変色程度が激しくなる傾向にある。

【0021】この成形品の変色を防止するために金属イオンが、リン酸ジルコニウムに担持された金属イオン系抗菌剤を使用することが好ましく、金属イオンとしては、銀、銅又は亜鉛イオンを使用することが好ましい。リン酸ジルコニウムが銀、銅又は亜鉛イオンを強固に担持し、加熱され基材樹脂と混練されても、他の金属イオン系抗菌剤と異なり、金属イオンの遊離がほとんど起こらないために、加工時や成形品使用時の紫外線照射による黄変変色の発生が極めて少ない。

【0022】発泡性樹脂粒子は、一般的に発泡剤を樹脂粒子に含浸させる事により製造されるが、本発明で利用可能な製造方法としては、次の方法で行うことができる。基材樹脂を所定の添加剤とともに押出機に投入し粒子製品を押出成形する過程において、押出機内部の基材樹脂が溶融混合されている系内に、発泡剤を添加し、溶融混合された樹脂と共に押出成形し、その後ペレット化することにより発泡性樹脂粒子を得る方法である（以下、これを方法Aとする）。また、別の方法は、押出成形により作られたペレット状の基材樹脂粒子（押出ペレット）が分散された水性懸濁液の系内に、発泡剤を添加し、該樹脂粒子（押出ペレット）に含浸させて発泡性樹脂粒子を得る方法である（以下、これを方法Bとする）。

【0023】金属イオン系抗菌剤を、ほぼ均一に発泡性樹脂粒子中に含有させる為には、基本的に上記方法A、Bのいずれにおいても可能である。例えば、方法A、B何れの場合でも、基材樹脂が溶融混合されている系内に、基材樹脂100重量部に対して、無機系抗菌剤を0.5～10重量部添加したのちにペレット化を行えばよい。さらに好ましい添加量としては、1～5重量部である。無機系抗菌剤の添加量が0.5重量部未満であると抗菌剤の効果を充分に得ることができなく、10重量部以上添加しても抗菌効果の増加を得ることができないばかりか、発泡性樹脂粒子としての物性低下、発泡不良の原因となる虞がある。無機系抗菌剤を添加する場合、予め基材樹脂と無機系抗菌剤とをブレンドしたマスター・バッチ（ペレット）を作成しておき、これを基材樹脂に添加してもよい。この方法を利用することにより、基材樹脂への無機抗菌剤の分散を容易に行うことが可能となる。

【0024】また、本発明の抗菌性発泡樹脂粒子としては、発泡性樹脂粒子の表面に、無機系抗菌剤を被覆した

ものでもよい。抗菌剤だけを発泡性樹脂粒子表面に被覆させたのでは、抗菌剤が表面より脱落しやすく、予備発泡時のブロッキング防止剤程度の働きしかなく、成形品の表面には、抗菌剤が殆ど存在しない状態となってしまう可能性がある。

【0025】そのために抗菌剤を発泡樹脂粒子表面に付着させるためのバインダー剤を併用することが好ましい。このバインダー剤としては、発泡性樹脂粒子表面に抗菌剤を固定できるものであれば如何なるものも使用することができるが、予備発泡時に発泡性樹脂粒子同士がブロッキングを起こさず、成形時に発泡性樹脂粒子間の融着不良等を起こさないものが好ましく、例えば硬化油を使用することができる。

【0026】本発明において使用される硬化油とは、不飽和結合を有する天然油に水素添加したもので、硬化した椰子油、パーム核油、ニシン油、タラ肝油、鯨油、パーム油、綿実油、オリーブ油、落花生油、大豆油、アマニ油等の硬化植物油、硬化動物油等である。特に融点が60°C～90°Cの範囲にあるものが好ましく、粉体状にしたときに粒度が細かく、抗菌剤とブレンドしたときに混ざりやすくなるものがよく、例えば100メッシュ以下の微細粒径のものが好ましい。

【0027】硬化油の添加量としては、発泡樹脂粒子100重量部に対して、0.01～2.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1～1.0重量部である。0.01重量部未満であると、発泡性樹脂粒子表面に抗菌剤を保持させるためのバインダー剤としての効果が不十分であり、2.0重量部を越えても、効果の向上は図れず、コストの上昇につながるだけである。硬化油は単独で使用してもよいが、複数の硬化油を混合して使用しても差し支えない。

【0028】抗菌剤の発泡樹脂粒子表面への付着力を向上させるために上記硬化油とともに脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィンまたはシリコーンオイルから選択される1種類以上を併用しても良い。

【0029】本発明で使用することができる脂肪酸エステルとしては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられる。またフタル酸エステルとしては、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等が挙げられる。

【0030】これらの脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィン及びシリコーンオイル等の添加量は、発泡樹脂粒子100重量部に対して、0.01～1.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.05～0.5重量部である。0.01重量部未満であると、抗菌剤の微粉末を粒子表面につなぎ止めておく作用が弱く、離脱が生じ易いとともに成形品とした場合の融着性は向上しない。また、1.0重量部を越えると、樹脂粒

子全体にべとつきが生じて粒子の流動性が著しく低下することより、粒子を予備発泡機に送粒することが困難となり、工程上問題となってくる。さらに、1.0重量部を越えて添加したとしても、融着の向上は変わらず、逆にコストの上昇につながるものである。

【0031】本発明による発泡性樹脂粒子への抗菌剤の被覆方法としては、例えば、発泡性樹脂粒子と、抗菌剤及び硬化油とともに、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィン又はシリコーンオイルのいずれか1種以上をブレンドすることにより行うことができる。この場合、硬化油及び抗菌剤は、通常常温では粉体であるので、これらの粉体物のブレンドに先立ち、液状の脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィン、又はシリコーンオイルのいずれか1種以上を発泡性樹脂粒子にブレンドしておき、その後、抗菌剤及び硬化油を添加するのが好ましい。なお、これらのブレンドに際しては、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて均一にブレンドすることができる。

【0032】また、易揮発性溶媒に硬化油及び抗菌剤を分散させ、さらにこれに脂肪酸エステル、フタル酸エステル等を溶解させたあと、発泡樹脂粒子を該溶媒中に投入して、被覆させ、その後乾燥させることにより製造することもできる。さらに、このような被覆に際しては、通常使用されている帯電防止剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤、紫外線防止剤等を同時にブレンドしておいてもよいし、被覆の前後にブレンドしてもよい。

【0033】このようにして得られた抗菌剤、硬化油、及び脂肪酸エステル、フタル酸エステル、流動パラフィン又はシリコーンオイルのいずれか1種以上により被覆された発泡性樹脂粒子は、100°C前後の水蒸気等により、所定の発泡倍率まで予備発泡されるが、硬化油の融点が通常50～90°Cの範囲であるために、予備発泡時に硬化油は融解し、脂肪酸エステル等とともに、無機系抗菌剤が発泡性樹脂粒子表面より離脱するのを防ぐ働きをする。さらに、予備発泡された発泡性樹脂粒子が冷却され、室温付近にまで達すると硬化油は、脂肪酸エステル等とともに発泡性樹脂粒子表面を覆う皮膜を形成し、抗菌剤はこの皮膜中に保持され、発泡性樹脂粒子表面に保持される。

【0034】従って、この場合に無機系抗菌剤の粒径が重要な要件となってくる。無機系抗菌剤の粒径が大きくなればなるほど、被膜層の厚みと強度を必要とすることとなる。また、予備発泡時のブロッキング防止、成形時に発泡粒子の融着不良を起こさないための被膜厚であるときには、無機系抗菌剤の平均粒径2.0μm以下が好ましいことを、本発明にて判明した。

【0035】また、硬化油はブロッキング防止剤として使用されるものであり、ブロッキング防止効果はもちろん保持されており、成形時の粒子間の融着性も向上する。

【0036】本発明でいう基材樹脂は、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、また、それぞれの樹脂の単量体の単独重合体に限らず、他の単量体との共重合体が含まれる。

【0037】例えば、スチレン系単量体には、単独のスチレンの他に、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、 p -クロロスチレン等の置換スチレンが含まれる。また、共重合体の相手方の単量体には、メチルメタクリート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリレート、並びに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上のものを併用してもよい。またさらに、スチレン系樹脂としては、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体及びその水素添加物及びそれらの樹脂、ポリフェニレンエーテル等と上記のスチレン単量体との重合体、ブレンド樹脂が含まれる。

【0038】オレフィン系樹脂であるポリプロピレンやポリエチレン等の場合も同様に、他の樹脂との共重合体やブレンド樹脂も含まれる。

【0039】また、これらのポリスチレン系樹脂やポリオレフィン系樹脂を他の樹脂等と共に押出機等に投入し、

*て、発泡剤を押出機の中で混合含浸し後ペレット状にしたり、ペレット状にした後に発泡剤を含浸させたペレット状発泡性樹脂粒子も本発明の発泡性樹脂粒子である。

【0040】資源の再利用を考慮して、発泡剤が含浸された発泡性樹脂粒子(粒径の不足等でオフグレードに成了した物や発泡力の低下してしまった発泡性樹脂粒子)や、成形品の粉碎片を単独または、前記の樹脂共に押出機に投入して、上記の方法により本発明の発泡性樹脂粒子を得ても良い。これらの発泡性樹脂粒子等を使用する場合は、通常の発泡剤の含有量を確保するために、発泡剤の添加量を考慮する必要がある。

【0041】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

実施例1

発泡性樹脂粒子として、粒径が1.0~1.2mmの発泡ポリスチレン粒子コープランKS(アキレス(株)製)を用い、表1に示されるような添加量の無機系抗菌剤、約150メッシュの微粉状の硬化油をヘンシェルミキサーによってブレンドした。

【0042】

【表1】

No.	無機系抗菌剤			硬化ヒマシ油	硬化ナタネ油	流動パラフィン	シリコンオイル
	(1)	(2)	(3)				
1	0.2			0.2			0.02
2	1.0			0.5			0.10
3		0.2		0.2			0.02
4		1.0		0.5			0.10
5			0.2	0.2			0.02
6			1.0	0.5			0.10
7	0.2			0.1	0.1	0.02	
8	0.2				0.2		0.02

※無機系抗菌剤

(1) リン酸ジルコニウムに担持させた金属イオン系抗菌剤

平均粒径0.5 μm

(2) 通常セラミックに担持させた金属イオン系抗菌剤

平均粒径3.0 μm

(3) 金属酸化物系抗菌剤

平均粒径10.0 μm

※表1の添加量の単位は重量部

【0043】それぞれブレンド被覆された発泡ポリスチレン粒子について、抗菌剤の該粒子への付着状態を評価するために発泡ポリスチレン粒子からの粉落ちの程度を観察すると共に、該粒子を101℃の水蒸気により、嵩倍率60倍にまで予備発泡を行い、得られた各予備発泡粒子のブロッキング発生量を観察した。

【0044】得られた予備発泡粒子は、室温にて24時間熟成させた後、予備発泡粒子からの粉落ちの程度を観

察し、さらに、自動成型機の成形型内に投入して、圧力(ゲージ圧)0.7kg/cm²にて10秒間加熱成形後、金型を水冷及び放冷して成形品を取り出し、破断面の融着性を測定した。これらの結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

No.	発泡ポリスチレン粒子から の粉落ち	予備発泡粒子 からの粉落ち	ブロッキング 発生率(%)	融着率 (%)
1	◎	◎	0.3	100
2	◎	◎	0.1	100
3	△	△	0.3	80
4	△	△	0.1	70
5	×	×	0.3	70
6	×	×	0.1	50
7	◎	◎	0.2	100
8	◎	◎	0.1	100

※○は、粉落ちの発生が見られなかった。△は、粉落ちのややあった。×は、粉落ちの発生多い。

【0046】なお、表2の各評価方法は以下の通りである。

1) 発泡性ポリスチレン粒子からの粉落ち：一定量の発泡性ポリスチレン粒子を目開き0.9mmの篩の上に乗せ、一定時間振動させた後に、下に落ちた粉体の量を目視で評価し、○、△、×とした。

2) 予備発泡粒子からの粉落ち：一定量の予備発泡粒子を内側を黒くした段ボール箱に入れ、一定時間手で攪拌した後に、箱の底及び内側に、予備発泡粒子より脱落して付着した粉体の量を目視で評価し、○、△、×とした。

3) ブロッキング発生率(%)

予備発泡を行った発泡ポリスチレン粒子の総量に対して、予備発泡粒子が3個以上のブロッキングの発生した量の比率(目開き4.0mmの篩により分離)

4) 融着率(%)

成形品を破断したとき、発泡粒子間の境界面で離れたものでなく、発泡粒子自体が引き裂かれた粒子が、全破断面の発泡粒子に占める比率

【0047】表2に示した結果からも判明するように、No. 1, 2, 7, 8においては、粉落ちは全く観察されず、ブロッキング率、融着率の評価においても良好な結果になった。しかし、粒径が3μm以上の抗菌剤を使用したNo. 3, 4, 5, 6においては、ブロッキング率については良好であったが、粉落ちが発生し、融着率も悪いものであった。

【0048】ここで得られ各抗菌性発泡ポリスチレン粒子より、50mm×50mm×5mmの大きさの成形品を作成し、これらの成形品の抗菌性の評価を、以下の抗菌性試験に供した。このときの抗菌性の評価は、成形品の成形面(スキン面)を行った。なお、成形品への抗菌剤の評価のために、成形品の表面を布拭きしたものと、しないものの評価を同時に実施した。

【0049】試験方法

1. 試験菌

Escherichia coli IF0 3972(大腸菌)

2. 試験用培地

NA培地：普通寒天培地(栄研化学(株))

NB培地：肉エキスを0.2%添加した普通ブイヨン培地(栄研化学(株))

1/500NB培地：NB培地を精製水で500倍に希釈し、PH7.0±0.2に調整したもの

SCDLP培地：SCDLP培地(日本製薬(株))

SA培地：標準寒天培地(栄研化学(株))

3. 菌液の調整

試験菌をNA培地で37±1℃、16~24時間培養後、NA培地に再度接種し、37±1℃、16~20時間培養した。培養後の菌体を1/500NB培地に均一に分散させ、1mL

1当たりの菌数が約10⁵となるように調整した。

4. 試験操作

検体をそのまま試料とした。試料をプラスチックシャーレに入れ、試料の試験面に菌液0.5mLを滴下した。このシャーレをポリエチレンフィルムで覆ってふたをし、25℃で保存した。

【0050】また、プラスチックシャーレにそのまま菌液を滴下し、同様に試験し、対照とした。

5. 菌数の測定

10 保存4時間後に、SCDLP培地に10mLを用いた試料から生残菌を洗い出し、この洗い出し菌の生菌数をSA培地を用いた寒天平板培養法(35℃、2日間培養)により測定し、試料1個当たりに換算した。

【0051】また、接種直後の測定は対照試料で行った。その評価結果を表3に示す。表内の各数値は、検体1個当たりの生菌数を記載している。

【0052】

【表3】

No.	滴下直後	布拭き無し	布拭き有り
1	2. 2×10 ⁵	<10	<10
2	2. 1×10 ⁵	<10	<10
3	2. 3×10 ⁵	1. 7×10 ⁵	1. 6×10 ⁵
4	2. 2×10 ⁵	1. 5×10 ⁵	1. 2×10 ⁵
5	2. 4×10 ⁵	1. 4×10 ⁵	1. 5×10 ⁵
6	2. 2×10 ⁵	1. 3×10 ⁵	1. 4×10 ⁵
7	2. 1×10 ⁵	<10	<10
8	2. 3×10 ⁵	<10	<10

※<10：生菌が検出されない。

【0053】1. No. 3~6の抗菌剤の平均粒径3μm、10μmのものに関しては、発泡ポリスチレン粒子及びその予備発泡粒子の段階で、粉落ちが発生した。

これは、抗菌剤の平均粒径が大きいために、粒子表面に抗菌剤をバインダー層が完全に保持できないためと考えられる。このため、同じ添加量を添加しても、No. 1, 2, 7, 8と同等な抗菌効果は期待できない。

2. No. 3~6の抗菌剤に関しては、成形品の融着率も低下している。これは、抗菌剤の粒径が大きく、バインダー層からの露出部分が必要以上に多いために粒子間の融着の妨げになっているものと思われる。

3. No. 1, 2, 7, 8に関しては、粉落ち、融着率の低下ともなかった。これは、抗菌剤の平均粒径が小さいために、抗菌剤が粒子表面のバインダー層に強固に保持されているためと考えられる。

4. No. 3~6に関しては、抗菌効果においても、No. 1, 2, 7, 8より劣るものであった。さらに、成形品の表面を布拭きした後に同様にして抗菌効果を評価したものは、殆ど抗菌効果のないものとなってしまった。これは、抗菌剤の付着力が劣るため、布拭きにより、抗菌剤が成形品表面より脱落してしまったためと考えられる。それに対して、No. 1, 2, 7, 8に関しては、

ては、布拭き後も変わらぬ抗菌効果を得ることができた。これは、抗菌剤が強固に成形品表面に付着しているためである。

【0054】実施例2) 基材樹脂、及び抗菌剤の種類として、表4に示される内容のポリスチレン系樹脂を使用し、これらを押出成型機内に投入し、同成型機で、それらを加熱溶融しスクリューにより混練りし、出口(ダイ*

No.	ポリスチレン樹脂	発泡性ポリスチレン樹脂	ポリフェニレンエーテル樹脂	耐衝撃性 ポリスチレン樹脂	抗 菌 剤		
					(1) 平均粒径 径0.5μm	(2) 平均粒径 径3.0μm	(3) 平均粒径 径10μm
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
10	100						
11	100						2
12	100					2	
13	100				2		
14		100			2		
15	75		25		2		
16	50			50	2		
17	50	50			2		
18	50	30	20		2		

※発泡性ポリスチレン樹脂：既に発泡剤が含浸されている懸濁重合法で得られたオフグレード粒子(粒子径が0.5mm以下、2.0mm以上)を用いた。

※(1)：リン酸ジルコニウム担持銀イオン抗菌剤(東亜合成(株)製) 平均粒径0.5μm

※(2)：通常セラミック担持銀イオン抗菌剤 平均粒径3μm

※(3)：金属酸化物系抗菌剤 平均粒径10μm

【0056】発泡剤を既に含有しているペレット(No.14)以外のロットは、下記の方法で発泡剤を含浸した。5Lのオートクレーブ中に、得られたペレット形状のポリスチレン系樹脂粒子1500g、イオン交換水2500g、揮発性発泡剤としてのn-ペンタン100~220g、分散剤として、リン酸三カルシウム15g、分散助剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.15gをそれぞれに添加した後、2時間かけて120℃まで昇温し、同温度で4時間含浸を行い、室温まで冷却してポリスチレン系発泡性樹脂粒子を※

*ス部)付近を水冷してストランドの形態に押出成型する。引き続き、得られたストランドをロータリー式ペレタイザーにおいて切断して、ペレット形態のポリスチレン系樹脂粒子(一部は発泡性ポリスチレン樹脂粒子)を作る。

【0055】

【表4】

※取り出した。

【0057】ここで得られた発泡性樹脂粒子は、水と分離後乾燥され、ブロッキング防止剤のステアリン酸亜鉛を該粒子100重量部あたり、0.1重量部、融着促進剤の硬化ヒマシ油を0.2重量部加え、ミキサーにてドライブレンドして、室温で5日熟成した。

予備発泡及び成型)発泡性樹脂粒子は、水蒸気により嵩倍率40倍に予備発泡され、室温で1日熟成した後、自動成型機の成形型内に充填し、発泡成形を常法に従って行い、発泡成形品を作った。発泡成形時の蒸気圧力は、基材樹脂の種類によって変更する必要があるため、一定値ではないが、ゲージ圧力で0.6kg/cm²~1.3kg/cm²の範囲とした。また、加熱の時間は10~20秒間とした。

【0058】実施例1と同様にして抗菌性の評価を実施し、その結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

No.	菌液を滴下直後	25℃4時間後	25℃24時間後
10	1.7×10 ³	1.7×10 ³	1.7×10 ³
11	1.5×10 ³	1.5×10 ³	1.8×10 ³
12	1.6×10 ³	1.4×10 ⁴	1.5×10 ⁴
13	1.5×10 ³	<10	<10
14	1.4×10 ³	<10	<10
15	1.9×10 ³	<10	<10
16	1.6×10 ³	<10	<10
17	1.8×10 ³	<10	<10
18	1.4×10 ³	<10	<10

※<10：生菌が検出されない。

50 【0060】1. No. 10は、抗菌剤が含有又は被覆

されてないプランクであるで、時間経過後も抗菌性は見られなかった。

2. No. 11, 12は、平均粒径3 μm の一般的に使用されているゼオライトに担持させた銀イオン系抗菌剤または、平均粒径10 μm の金属酸化物系抗菌剤を用いた例であるが、本発明の抗菌性発泡樹脂粒子に比較すると抗菌性は少し劣る。

3. No. 13～18は、抗菌剤として、平均粒径0.5 μm のリン酸ジルコニウム担持銀イオン抗菌剤であるので、発泡剤の添加方法の差異、基材樹脂の差異があつても、優れた抗菌性を示す事がわかつた。

4. No. 13～18において、成形品を二次加工して、カット面を利用して検体を作成し、カット面での抗菌性を同様に評価したが、上記の結果と同様な抗菌性を示した。したがつて、本発明の抗菌剤を発泡性樹脂粒子に含有させた抗菌性発泡樹脂粒子においては、成形時のスキン層を有さない成形ブロックを2次加工してえられた製品であつても、優れた抗菌性を示す。

5. No. 10, 12, 13について、同時に成形品の耐光試験を実施した。屋外にて、5日間それぞれの成形品を日光暴露した結果、No. 10, 13は、殆ど変色

は発生しなかつたが、No. 12に関しては、変色の発生が目立つた。これは、抗菌剤の金属イオンが担持体から、遊離した為と考えられ、本発明のリン酸ジルコニウム担持銀イオン抗菌剤を使用したものは、銀イオンの遊離が生じないので、変色が発生せず、抗菌剤を添加しないものと同等の評価を得ることができた。

【0061】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、抗菌剤の抗菌効果を有する抗菌性発泡樹脂粒子及びその成形品を得ることができ、さらに、プロッキング及び融着率の低下がないものとすることができます。特に、抗菌剤の平均粒径を0.1～2.0 μm とすることと、硬化油を併用することにより、抗菌剤の粒子表面への付着力を向上させることができます。またさらに、抗菌剤をリン酸ジルコニウムに担持された金属イオン系抗菌剤とすることで、抗菌効果に優れ、成形品の耐光性の低下を防止する事が可能となる。抗菌剤を抗菌性発泡樹脂粒子全体（内部含み）に分散させた場合は、成形品のカット面であつても、抗菌性を有する抗菌性発泡樹脂粒子を提供することができる。